

Original document

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2247278

Publication date: 1990-10-03

Inventor: SHOJI HIROSHI; HOSOKAWA TADASHIO; AZUMA HISAHIRO

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- international: **H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14**

- european:

Application number: JP19890068387 19890320

Priority number(s): JP19890068387 19890320

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2247278**

PURPOSE:To obtain a novel organic electroluminescence element having excellent heat resistance, high luminance and good stability and exhibiting green luminescence and capable of preparing in good yield by using a specific compound as a luminescent material. **CONSTITUTION:**The aimed element obtained by using a compound (e.g. a compound expressed by formula II) expressed by formula I [R<1> and R<2> are alkyl, alkoxy, cyano or (substituted) aryl; R<3> and R<4> are (substituted)-heterocyclic group or aryl; Ar is (substituted)-arylene; R<1> and R<3>, and R<2> and R<4> may each form (substituted)-ring structures by coupling with each other].

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-247278

⑬ Int. Cl.³

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号

Z

庁内整理番号

7043-4H
6649-3K

⑭ 公開 平成2年(1990)10月3日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全15頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平1-68387

⑰ 出 願 平1(1989)3月20日

⑱ 発 明 者 東 海 林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者 細 川 地 潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者 東 久 洋 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

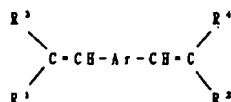
目 次

1. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

1 発光材料として、一般式



…(1)

(式中のR¹及びR²は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、シアノ基又は置換基を有する若しくは有しないアリール基、R³及びR⁴は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない複素環式基又はアリール基、Arは置換基を有する若しくは有しないアリーレン基であって、R¹とR²及びR³とR⁴はたがいに結合して置換基を有する若しくは有しない飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい)

で表される化合物を用いたことを特徴とするエ

レクトロルミネッセンス素子。

1 一般式(1)で表される化合物から成る発光層を有する請求項1記載のエレクトロルミネッセンス素子。

2 発光層を一对の電極間に介在させて成る請求項2記載のエレクトロルミネッセンス素子。

3 陽極、正孔注入層、発光層及び陰極の順に積層して成る請求項3記載のエレクトロルミネッセンス素子。

4 陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層及び陰極の順に積層して成る請求項4記載のエレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、耐熱性に優れ、歩留りよく作製しうる高輝度で安定性の良好な緑色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

[従来の技術]

近年、エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子と略称する）は自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には発光材料に無機化合物を用いて成る無機EL素子と有機化合物を用いて成る有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は印加電圧を大幅に低くしうるために、その実用化研究が積極的になされている。

前記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本と、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入層

を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、該発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている（「アブライド・フィジックス・レターズ」第51巻、第913ページ（1987年））。

一方、前記有機EL素子においては、有機発光層に電子を注入するには、使用される陰極が仕事関数の低いものほど有利であり、例えばナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウムなど、仕事関数が4eV以下の金属から成る陰極を用いた素子は歴史的に有名な公知のことである。（「エレクトロニック・プロセス・イン・オルガニック・クリスタルズ（Electric Processes in Organic Crystals）」パーガモン・プレス、ニュー・ヨーク（1981年））。

このような有機EL素子としては、例えば（1）

8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体を発光層の材料とし、かつジアミン系化合物を正孔注入層の材料とした陽極／正孔注入層／発光層／陰極の構成から成る積層型EL素子（「アブライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）」第51巻、第913ページ（1987年））、（2）発光帯域に8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体を用いた陽極／正孔注入帯域／有機発光帯域／陰極の構成から成る積層型EL素子（特開昭59-194393号公報）、（3）陽極／正孔注入帯／発光帯／陰極の構成から成り、かつ発光帯がホスト物質と蛍光性物質で形成されたEL素子（欧州特許公開公報第281381号）などが知られている。

しかしながら、前記（1）及び（2）のEL素子においては、低電圧で高輝度の発光が得られているものの、発光材料として用いられる8-ヒドロキシキノリンの300℃程度以上の温度では容易に熱分解するため、蒸着の際、蒸着源の温度を300℃程度以下と蒸発温度ぎりぎりに低く抑え

る必要があつて、素子作製条件が難しくしかも蒸着速度が遅いので素子の生産性の低下を免れないなどの問題がある。また、薄膜性に優れた発光層の材料を選定しなければ素子は高性能を発揮しないという点を留意しなければならない。

一方、（3）のEL素子においては、ホスト物質には、正孔と電子を外部から注入できるもの、例えば好ましい化合物として8-ヒドロキシキノリンのAl錯体が、また、蛍光性物質には、正孔と電子の再結合に応答して発光できるもの例えば公知の蛍光性色素が用いられている。

この場合、発光帯（発光層）がもつべき注入機能（電界印加により陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、かつ電極又は電子注入層より電子を注入できる機能）、輸送機能（正孔及び電子を電界により輸送することのできる機能）及び発光機能（正孔と電子の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能）のうち、注入機能、輸送機能及び発光機能の一部はホスト物質が担い、該蛍光性物質は発光機能の一部のみを分担するこ

とから、該ホスト物質に微量(5モル%以下)含有させている。このような構成のEL素子は、10V程度の印加電圧で1000cd/m²程度の高輝度で、緑色より赤色領域の発光を可能としている。

しかしながら、このEL素子は、ホスト物質として、通常8-ヒドロキシキノリンが用いられているため、前記(1)及び(2)のEL素子と同様の問題点を有している。

有機EL素子にジスチルベンゼン誘導体を用いることについて触れている文献として米国特許第4,672,265号明細書、同4,725,531号明細書、同4,734,338号明細書、同4,741,976号明細書及び同4,775,820号明細書などがある。前記明細書には、電子受容性の電気的発光性化合物よりなる層と電子供与性の電気的発光性化合物よりなる層の二層の積層を発光層とした基本構成を用いる積層構造のEL素子が開示されている。ここで電気的発光性化合物は、高い発光量子効率を有する

とともに、外部摂動を受けやすい π 電子系を有し、電気的励起が可能な化合物である。

しかしこれらにおいては、発光層は2層の積層とすることが必須であり、この2層を形成する電子供与性化合物と受容性化合物の励起錯体の形成に代表される2層の界面付近における各種相互作用による発光であり、界面の状態に発光性能は大きく依存するため、作製条件が難しく、界面の劣化による発光の減少が著しいという問題点を保有する。

上記の電気的発光性化合物の例として、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン及びそのアルキル基、アルコキシ基、アミノ基などの置換体の名が記載されている。しかし、これらの化合物を用いた素子の発光性能については何の開示もない。また前記のように発光層での発光起源は2層の界面での相互作用によるものとしているので、発光機能を2層界面での励起錯体によるものと特定化した発明である。この特定化された発光機能によらずに、すなわち発光層を2層の構造と

せずとも、発光層としてジスチルベンゼン誘導体からなる薄膜が機能しうることは何の技術開示もない。

〔発明が解決しようとする課題〕

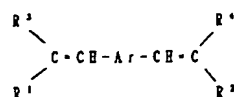
本発明は、このような従来の低電圧で高輝度の発光が可能な有機EL素子における問題を解決し、耐熱性及び薄膜形成性に優れ、歩留りよく作製しうる高輝度で安定性の良好なEL素子を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ある特定構造のスチルベン系化合物が、発光層として必要不可欠な注入機能、輸送機能及び発光機能を兼ね備え、かつ耐熱性及び薄膜性に優れていて、蒸着温度に加熱しても、該化合物は、何ら分解せず、均一な微結晶粒からなる緻密な膜が形成できる上、対向電極(金属)形成時にピンホールが発生しにくいことから、該化合物を発光材料として用いることにより、歩留りよくEL素子が得られ、しかもこのEL素子は、低

電圧の印加で高輝度の青緑色より緑色までの安定な発光が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、発光材料として、一般式



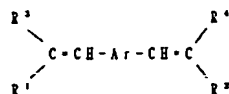
…(I)

(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、シアノ基又は置換基を有する若しくは有しないアリール基、 R^3 及び R^4 は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない複素環式基又はアリール基、 Ar は置換基を有する若しくは有しないアリーレン基であって、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 はたがいに結合して置換基を有する若しくは有しない飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい)

で表される化合物を用いたことを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のEL素子においては、発光材料として、一般式



…(I)

(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び Ar は前記と同じ意味をもつ)

で表される化合物が用いられる。

これらの化合物はジスチルベンゼン類似の骨格を有し、固体状態において蛍光性を示し、かつ電子と正孔の移動性も良好であり、該ジスチルベンゼン類似の骨格の共役性により、イオン化エネルギーが小さく、電子親和力大きいので、電極などからの電荷の注入が容易であるという特性を有している。

前記一般式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基シクロヘキシルなどのアルキル基、メトキシ基、

などのアミノカルボニル基、水酸基、ナフチルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、さらには一般式



…(II)

(式中の R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基、アルデヒド基、フェニル基又はトリル基、キシリル基などの置換フェニル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、また、たがいに結合して置換、無置換の五員環又は六員環を形成してもよいし、該アリール基に置換している他の基と結合して置換、無置換の飽和五員環又は飽和六員環を形成してもよい)

エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基又はアリール基であって、該アリール基はフェニル、ナフチル、アントニルなどであり、これらは下記の各種置換基を有していてもよいし、有さなくてもよい。このアリール基の置換基としては前記の特性が損なわれない範囲で各種置換基が導入されてよい。例えばハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などのアシル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などのアシルオキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ビニル基、スチリル基、アニリノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、カルバモイル基、アラニル基

で表されるアミノ基などが挙げられる。また、該 R^1 及び R^2 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。

さらにアリール基を置換する置換基の間で結合し、置換、無置換の飽和五員環又は六員環を形成してもよい。

前記一般式(I)における R^3 及び R^4 は、それぞれ複素環式基又はフェニル、ナフチル、アントニルなどのアリール基であって、これらは置換基を有していてもよいし、有さなくてもよい。該複素環式基としては、例えばピリジル基、オキサゾリル基、チエニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリドンよりなる一箇の基、フラリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノリル基などが挙げられる。これらアリール基又は複素環式基が有しえる置換基は前記、 R^1 、 R^2 のアリール基が有しえるものと同様である。また、該 R^3 及び R^4 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。

さらに、前記 R¹と R²及び R³と R⁴はたがいに結合して、置換基を有する若しくは有さない飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。

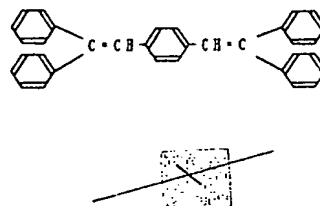
前記一般式(Ⅰ)における Ar はアリーレン基であって、置換基を有していてもよいし、有さなくてもよく、また、該置換基としては、前記の特性が損なわれない範囲で各種置換基が導入されてよい。例えばハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などのアシル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などのアシルオキシ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アニリノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、カルバモイル

基、アラニル基などのアミノカルボニル基、水酸基、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基などのアリーロキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、さらには前記一般式(Ⅱ)で表されるアミノ基などが挙げられる。

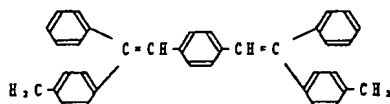
またアリーレン基を置換する置換基の間で結合し、置換、無置換の飽和五員環又は六員環を形成してもよい。

このような一般式(Ⅰ)で表される化合物の具体例としては、次に示すものを挙げる事ができる。

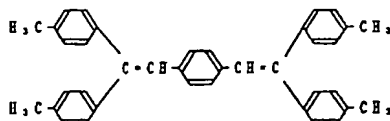
(1)



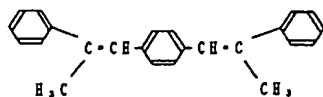
(2)



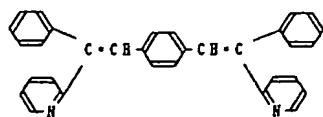
(3)



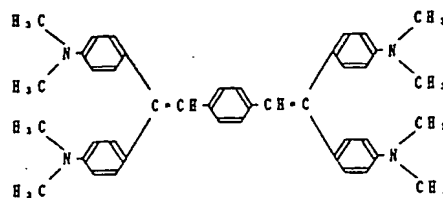
(4)



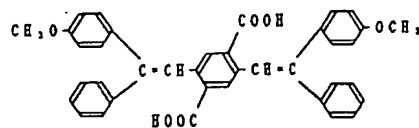
(5)



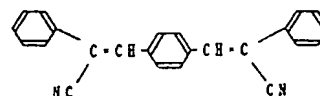
(6)



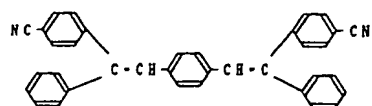
(7)



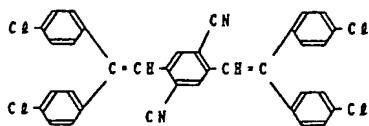
(8)



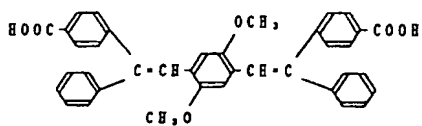
(9)



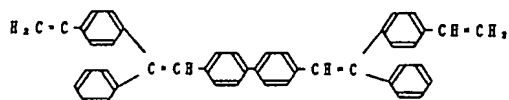
(1 0)



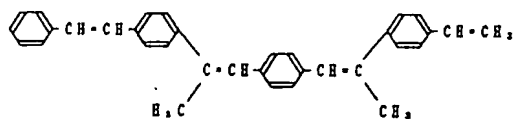
(1 1)



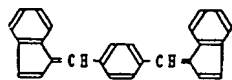
(1 5)



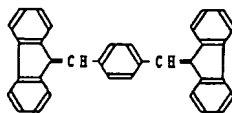
(1 6)



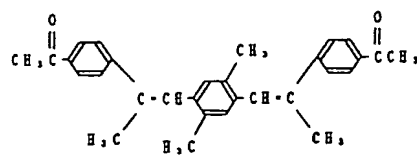
(1 7)



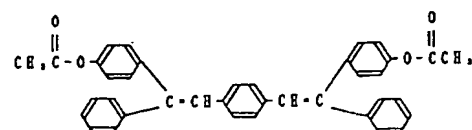
(1 8)



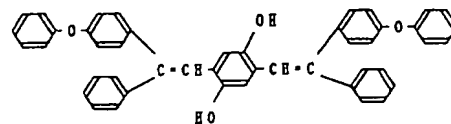
(1 2)



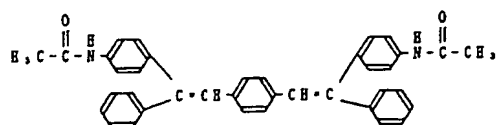
(1 3)



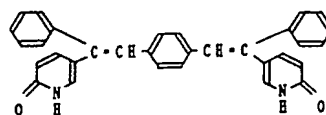
(1 4)



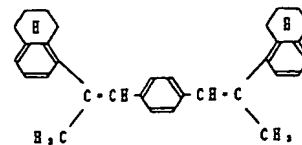
(1 9)



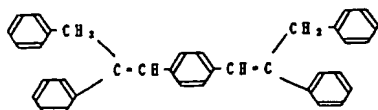
(2 0)



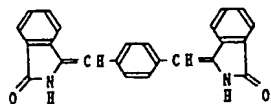
(2 1)



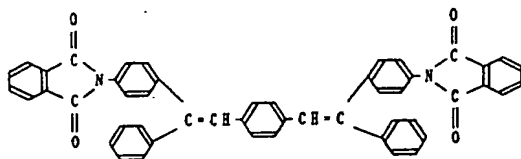
(22)



(23)



(24)



本発明のEL素子における発光層は、前記一般式(1)で表される化合物を、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法などの公知の方法によ

した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層に用いる前記一般式(1)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0 eV程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすいし、また電子親和力は2.8 eV程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送機能も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いので、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結合時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子の構成は各種の態様があるが、

り薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり例えば蒸着膜などであるが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と、該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化し、形成することができる。

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5 nmないし5 μmの範囲で選ばれる。

本発明のEL素子における発光層は、(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入

基本的には、一対の電極(陽極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要な応じて、正孔注入層や電子注入層を介在させればよい。具体的には(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入層や電子注入層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

本発明の有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、

ITO、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO₂、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシー

ト抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

本発明のEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入層(正孔注入輸送層)は、正孔伝達化合物から成る層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

前記正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて

陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば10⁻¹~10⁻⁴V/cmの電界印加時に、少なくとも10⁻¹cm²/V・Sの正孔移動度をもつものが好適である。

このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555

号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリーラルアミン誘導体(米国特許第

3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760

54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

該ポリフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン銅(Ⅱ)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン亜鉛(Ⅱ)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、

号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げる事ができる。

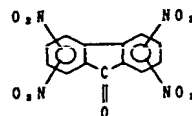
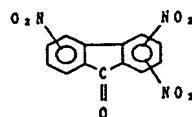
本発明においては、これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同

マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリ

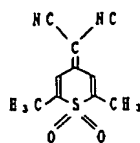
フェニル、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4(ジ-p-トリルアミノ)スチル)スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

本発明素子における該正孔注入層は、これらの正孔伝達化合物1種又は2種以上から成る1層で構成されていてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物から成る正孔注入層を覆層したものであってもよい。

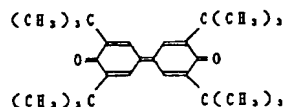
一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物から成るものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

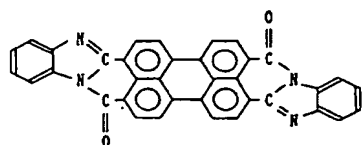
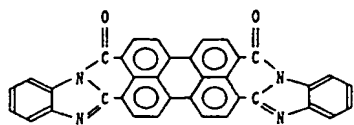


などのチオピランジオキソド誘導体、



などのジフェニルキノン誘導体〔「ポリマー・ブレ

プリント(Polymer Preprints)、ジャパン」第37巻、第3号、第681ページ(1988年)などに記載のもの〕、あるいは



などの化合物〔「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.)」第27巻、L269(1988年)などに記載のもの〕や、アントラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同63-104061号

公報などに記載のもの)、フルオレニリデンメタン誘導体(特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体(特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報などに記載のもの)などを挙げるができる。

次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極/発光層/陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質から成る薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式(1)で示される化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが

生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim400^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-1}\sim10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{nm/sec}$ 、基板温度 $-50\sim+300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 5nm ないし $5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質から成る薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

次に、陽極／正孔注入層／発光層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成し

子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製してもよい。

このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5\sim40\text{V}$ 程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

$25\text{mm}\times75\text{mm}\times1.1\text{mm}$ のガラス基板上に、ITOを蒸着法にて 100nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真

たのち、その上に、正孔伝達化合物から成る薄膜を蒸着法などにより形成し、正孔注入層を設ける。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。次に、この正孔注入層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

さらに、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物から成る薄膜を蒸着法などにより形成して、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、電

空技術(株)製の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製の抵抗加熱ポートに、 N,N' -ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA) 200mg を入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ベンゼン(DPVB、式(1)の化合物) 200mg を入れて、真空槽を $1\times10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを $215\sim220^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1\sim0.3\text{nm/sec}$ で透明基板上に蒸着して、膜厚 75nm の正孔注入層を設けた。この際の基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出すことなく、該正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDPVBを発光層として、 60nm 積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が $365\sim370^{\circ}\text{C}$ 、蒸着速度は $0.1\sim0.2\text{nm/sec}$ 、基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出し、該発光層

の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、一方、真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデンポートからマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で蒸着を開始した。この際、電子銃のフィラメントのエミッション電流は $200 \sim 230 \text{ mA}$ 、加速電圧は 4 kV であり、また、ポートの温度は 500°C 程度であった。このような条件で、マグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に 70 nm 積層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL素子に、ITO電極を陽極、マグネシウム/銅電極を陰極として、直流 19 V を印加したところ、電流が 91 mA/cm^2 流れ、青緑色発光を得た。ピーク波長は分光

nm/sec で透明基板上に蒸着して、膜厚 75 nm の正孔注入層を設けた。この際の基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出すことなく、該正孔注入層の上に、もう一つのポートよりMPVBを発光層として、 60 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が 365°C 、蒸着速度は $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/sec}$ 、基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出し、該発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、一方、真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデンポートからマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/sec}$ の

測定により 491 nm であり、発光輝度は 880 cd/m^2 であった。

なお、発光は均一に面発光になっており、発光層に電気的ピンホールがないことが確認された。また、発光は極めて安定していた。

実施例2

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上に、ITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製の抵抗加熱ポートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA) 200 mg を入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1,4-ビス(2-メチル-2-フェニルビニル)ベンゼン(MPV B、式(4)の化合物) 200 mg を入れて、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$

sec の蒸着速度で蒸着を開始した。この際、電子銃のフィラメントのエミッション電流は $200 \sim 230 \text{ mA}$ 、加速電圧は 4 kV であり、また、ポートの温度は 500°C 程度であった。このような条件で、マグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に 70 nm 積層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL素子に、ITO電極を陽極、マグネシウム/銅電極を陰極として、直流 20 V を印加したところ、電流が 238 mA/cm^2 流れ、緑色発光を得た。ピーク波長は分光測定により 512 nm であり、発光輝度は 1100 cd/m^2 であった。

なお、実施例1と同様に、発光は発光面内で均一であり、極めて安定した緑色であった。

実施例3

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上に、ITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、一方モリ

ブデン製の抵抗加熱ポートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA) 200mgを入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1,4-ビス(2,2-ジ-*p*-トリルビニル)ベンゼン(DTVB、式(3)の化合物) 200mgを入れて、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3 nm/secで透明基板上に蒸着して、膜厚70 nmの正孔注入層を設けた。この際の基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出すことなく、該正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVBを発光層として、60 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が365~370℃、蒸着速度は0.1~0.2 nm/sec、基板温度は室温であった。

次に、これを真空槽より取り出し、該発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、

980 cd/m²であった。

なお、発光状態は、発光面内で均一であり、極めて安定していた。

実施例4

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に、ITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製の抵抗加熱ポートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA) 200mgを入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ベンゼン(DPVB、式(1)の化合物) 200mgを入れて、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3 nm/secで透明基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を設けた。この際の基板温度は

再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、一方、真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を0.03~0.08 nm/secの蒸着速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8 nm/secの蒸着速度で蒸着を開始した。この際、電子銃のフィラメントのエミッション電流は200~230 mA、加速電圧は4 kVであり、また、ポートの温度は500℃程度であった。このような条件で、マグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に70 nm積層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL素子に、ITO電極を陽極、マグネシウム/銅電極を陰極として、直流20 Vを印加したところ、電流が119 mA/cm²流れ、青緑色発光を得た。ピーク波長は分光測定により487 nmであり、発光輝度は

室温であった。

次いで、真空槽を大気圧に戻し、これら2つのモリブデン製ポートを真空槽より取り出し、代わりに(3", 4": 3, 4, 5: 10", 9": 3", 4', 5')-ジビリジノ(1,2-a: 1', 2'-a')ビスベンゾイミダゾール-6,18-ジオン200mgを入れたモリブデン製ポートを真空槽へセットした。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧して、前記ポートを500℃まで加熱し、該発光層の上に電子注入層として該物質を60 nm積層蒸着した。

その後、真空槽を大気圧に戻し、基板ホルダーから、前記積層サンプルをいったんはずしてから、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、一方、真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸

着法により銅を $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデンポートからマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で蒸着を開始した。この際、電子銃のフィラメントのエミッション電流は $200 \sim 230 \text{ mA}$ 、加速電圧は 4 kV であり、また、ポートの温度は 500°C 程度であった。このような条件で、マグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に 100 nm 積層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL素子に、ITO電極を陽極、マグネシウム/銅電極を陰極として、直流 19 V を印加したところ、電流が 100 mA/cm^2 流れ、実施例1と同様な青緑色発光を得た。ピーク波長は分光測定により 490 nm であり、発光輝度は 1000 cd/m^2 であった。

なお、発光状態は、実施例1と同様に均一で、極めて安定していた。

実施例5

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜した

の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法によりモリブデンからマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で蒸着し始めた。電子銃のフィラメントのエミッション電流は $200 \sim 230 \text{ mA}$ 、加速電圧は 4 kV であった。またポートの温度は 500°C 程度であった。上記条件でマグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に 70 nm 積層蒸着し対向電極とした。この素子にITO電極を陽極、マグネシウム/銅電極を陰極として直流 20 V を印加すると電流が 190 mA/cm^2 流れ、黄色発光を得た。ピーク波長は分光測定より 594 nm であった。発光輝度は 300 cd/m^2 であった。

ものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)を 200 mg 入れ、また違うモリブデン製ポートに9,9'-(1,4-フェニレンジメチリジン)ジフルオレン(PDMD、式(18)の化合物)を 200 mg 入れて、真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 65 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPDMDを発光層として 60 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が $265 \sim 270^\circ\text{C}$ で蒸着速度は $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/sec}$ 、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層

これらの結果から、本発明のEL素子で、高輝度で極めて安定した青緑色から緑色の発光が得られることが分かった。

【発明の効果】

本発明のEL素子の発光材料として用いられるある特定構造のステルベン系化合物が、発光層として必要不可欠な注入機能、輸送機能及び発光機能を兼備し、かつ耐熱性及び薄膜性に優れていて、蒸着温度に加熱しても、該化合物は、何ら分解せず、均一な微結晶粒からなる緻密な膜が形成できる上、対向電極（金属）形成時にピンホールが発生しにくいことから、該化合物を発光材料として用いることにより、歩留りよくEL素子が得られ、しかもこのEL素子は、低電圧の印加で高輝度の青緑色より緑色までの安定な発光が得られる。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 久保田 藤郎



手続補正書 (自発)

平成2年4月5日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願平1-68387

2. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

Ⓔ 104

東京都中央区京橋1丁目1番10号

西勘ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 藤 郎

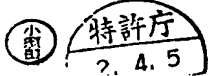
電話(275)0721番



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方式
審査



6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁7行目の「「アブライド・フィジックス・レターズ」」を「「アブライド・フィジックス・レターズ」」訂正する。

(2) 同第5頁4～5行目の「アブライド・フィジックス・レターズ」を「アブライド・フィジックス・レターズ」訂正する。

(3) 同第10頁1行目の「緑色」を「黄色」に訂正する。

(4) 同第37頁下から7～6行目の「ジャーナル・オブ・アブライド・フィジックス」を「ジャーナル・オブ・アブライド・フィジックス」に訂正する。

(5) 同第42頁下から4行目の「365～370℃」を「152～153℃」に訂正する。

(6) 同第44頁下から6～5行目の「1,4-ビス(2-メチル-2-フェニルビニル)ベンゼン」を「1,4-ビス(2-パラメチルフェニル-2-ビフェニルビニル)ベンゼン」に訂正する。

(7) 同第45頁7行目の「365℃」を「180

～190℃」に訂正する。

(8) 同第47頁下から5行目の「365～370℃」を「237～238℃」に訂正する。

(9) 同第50頁1行目の「室温であった。」の後に「次に実施例1と同じ方法でDPVBを積層した。」を加入する。

00 同第54頁2行目および15行目の「緑色」(合計2ヶ所)を「黄色」に訂正する。

(以上)